

251660

21 JUL 1959



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de CHEMISCHE WERKE WITTEK GESELLSCHAFT MIT BESCHRANKTER  
HAFTUNG, entidad alemana, establecida en Postfach 107, Witten/Ruhr,  
Alemania, por:

" UN PROCEDIMIENTO DE OXIDACION MEJORADO "

=====

La presente invención se refiere a un procedimiento para  
la fabricación de derivados de ácido ftálico. Más particularmen-  
te se refiere a un procedimiento para la fabricación de derivados  
de ácido ftálico que se caracteriza por la oxidación continua  
5 en varias fases de una mezcla de xileno y ester de ácido toluico.

Se conoce ya en esta técnica la manera de preparar este-  
res de ácido ftálico partiendo de xileno por un procedimiento  
que consta de cuatro etapas fundamentales que comprenden la  
oxidación de un xileno en fase líquida para producir un ácido  
10 toluico, la esterificación del ácido toluico con un alcohol



inferior para producir un ester de ácido toluico, la oxidación del ester de ácido toluico en fase líquida para producir un monoester de un ácido ftálico, y la esterificación de dicho monoester para dar un diester de un ácido ftálico. Este procedimiento ha encontrado afectación en la industria.

Más recientemente, se ha descubierto que pueden obtenerse ciertas ventajas modificando el procedimiento anterior en el sentido de que se co-oxida una mezcla de xileno y ester de ácido toluico, en lugar de oxidar por separado cada uno de los reaccionantes. Las ventajas que se encuentran descritas en esta técnica, por ejemplo en la patente americana: 2.772.305 y la patente belga 558.857 afirman que incluyen la aceleración de la oxidación y una disminución en la formación de subproductos. Hay también las ventajas de la simplificación y costes de inversión menores.

De un modo específico, el procedimiento de la patente americana antes citada comprende la oxidación de una mezcla de un xileno y ester alquilo inferior de ácido toluico con ciertas proporciones molares en fase líquida a una temperatura desde 98,88 hasta 202,4° C.

Como perfeccionamiento ostensible con relación a la patente americana, el procedimiento de la patente belga arriba mencionada comprende la oxidación de una mezcla de un xileno y un ester alquilo inferior de ácido toluico en fase líquida con un gas que contenga oxígeno, hasta que el xileno está oxidado de modo sustancialmente completo o la oxidación de la mezcla de oxidación libre de xileno intermedia resultante, hasta que se haya oxidado todo el ester de ácido toluico que corresponde a la cantidad de ácido toluico formado por oxidación de xileno. Como se comprende lógicamente, la característica esencial del

251660



procedimiento es la oxidación prolongada, o sea, la continuación de la oxidación más allá del punto en que el xileno está completamente oxidado.

5 Los procedimientos de las dos patentes arriba mencionadas se ilustran únicamente por operación discontinua y, aunque ambas patentes afirman que sus procedimientos respectivos pueden funcionar de modo continuo, los métodos que se proponen para el trabajo continuo no son completamente prácticos.

10 Por ejemplo, si se emplea el procedimiento de la patente americana y se utiliza un único oxidador según allí se explica, hay que elegir entre que trabaje el oxidador a un nivel de conversión elevado y velocidad de reacción baja, o a un nivel de conversión bajo y velocidad de reacción elevada. Ninguna de estas alternativas es conveniente desde el punto de vista económico, como lo sería un procedimiento que trabajase  
15 a la vez con nivel de conversión alta y velocidad de reacción elevada. Análogamente, cuando se ha intentado llevar a cabo el procedimiento de la patente belga de modo continuo según allí se propone, oxidando una mezcla de xilenos y esteres de ácido toluico en el primero de dos oxidadores para obtener un  
20 producto oxidado que no contenga prácticamente xileno, y trasladando luego este producto oxidado a un segundo oxidador y continuar la oxidación más allá de la fase libre de xileno, se ha encontrado que los oxidadores trabajan en ciclo transcurriendo  
25 la oxidación vigorosamente en un oxidador y con excesiva lentitud en el otro. Los intentos para equilibrar las velocidades de oxidación en los oxidadores, por ejemplo, mediante ajuste de concentración, de catalizador, temperatura y flujo de gas oxidante, han dado como resultado simplemente una inversión, comenzando la oxidación en el oxidador muerto y muriendo o ter-  
30

251660

17



minando en el que estaba funcionando. Se desprende de aqui claramente que el procedimiento de la patente belga tampoco puede adaptarse fácilmente al funcionamiento continuo.

5 De acuerdo con la presente invención, se proporciona un procedimiento para la fabricación de derivados de ácido ftálico que consigue a la vez una elevada conversión de los reaccionantes y una velocidad de reacción razonablemente rápida y que se caracteriza por oxidación continua en fases múltiples de una mezcla de un xileno y un toluato de alquilo inferior.

10 En interés de la simplificación, el procedimiento de la invención se caracteriza porque se realiza la oxidación simultánea de xileno y un toluato de alquilo inferior a través de una serie de dos zonas de oxidación, por lo menos, introduciéndose xileno en cada zona para proporcionar una velocidad  
15 de oxidación aproximadamente equivalente en cada zona. El punto clave de la invención reside en que se introduce xileno en cada zona de oxidación porque únicamente de este modo se puede conseguir una velocidad de oxidación equilibrada en cada zona. No se conoce exactamente el fundamento de esto pero, en  
20 todo caso, si la adición de xileno a cualquiera de una de las zonas de oxidación aisladas se suprime, entonces la oxidación en dicha zona tiende a morir, es decir, transcurre a un velocidad muy pequeña.

Más detalladamente, el procedimiento de la invención  
25 comprende introducir continuamente un xileno y un toluato de alquilo inferior en la primera de una serie de zonas de oxidación, co-oxidar continuamente dicho xileno y toluato de alquilo inferior en la mencionada primera zona, en fase líquida, pasando un gas que contenga oxígeno, a través de la  
30 misma, retirar continuamente el producto oxidado que contiene

251660



toluato de alquilo inferior sin reaccionar de dicha primera zona,  
y hacer pasar el citado producto oxidado a una segunda zona de  
oxidación, mientras se introduce simultáneamente xileno adicio-  
nal a dicha segunda zona, continuar la oxidación del citado pro-  
5 ducto oxidado en presencia de xileno adicional en la mencionada  
segunda zona de oxidación en fase líquida por paso a través de  
la misma de un gas que contenga oxígeno, y retirar continuamen-  
te producto oxidado que contiene una proporción elevada de pro-  
ductos oxidados, es decir, ftalato de monoalquilo, ácido ftálico  
10 y ácido toluico de dicha segunda zona de oxidación, siendo la  
cantidad de xileno introducidas en cada zona de oxidación propor-  
cionada para dar velocidades de oxidación aproximadamente igua-  
les en cada zona, expresadas como incremento del índice de á-  
cido por hora, y estando la cantidad total de xileno así intro-  
15 ducida en exceso con relación al estequiométricamente equivalen-  
te al toluato de alquilo inferior introducido en la primera zo-  
na de oxidación.

La invención puede comprenderse mejor por referencia a  
la figura 1 que es un esquema de flujo del procedimiento en  
20 forma sencilla. Como se ve en la figura 1, se introduce conti-  
nuamente toluato de alquilo inferior en el oxidador número 1,  
a través de la tubería A, mientras se introduce al mismo tiem-  
po xileno, continuamente, a través de la tubería D, con cata-  
lizador, tal como toluato de cobalto que se introduce por la  
25 tubería E. En el oxidador No. 1, la oxidación se realiza conti-  
nuamente a temperatura y presión elevadas haciendo pasar a tra-  
vés del oxidador un gas que contenga oxígeno, por ejemplo aire.  
El producto oxidado se retira continuamente del oxidador No. 1  
por la tubería B y se hace pasar al oxidador No. 2, donde se  
30 introduce simultáneamente xileno por la tubería E. La oxida-

251660



ción se realiza en el oxidador No. 2 a temperatura y presión elevadas como en el oxidador No. 1, y se retira del mismo a través de la tubería C, continuamente, el producto oxidado. Este último producto oxidado se caracteriza por contener proporciones elevadas de ácido dibásico y ftalato de monoalquilo, junto con algo de ácido toluico, toluato de alquilo inferior que no ha reaccionado, y una pequeña cantidad de xileno sin reaccionar, así como cantidades secundarias de subproductos diversos tales como esteres y aldehidos.

10 Para ilustrar la invención específicamente con referencia a la figura 1, el aparato empleado comprende dos oxidadores, cada uno de los cuales tiene un volumen de  $3765 \text{ dm}^3$ . El toluato de metilo de reciclaje se introdujo continuamente en el oxidador No. 1, a razón de 27,21 kg. por minuto, mientras se introdujo continuamente p-xileno, a razón de 9,0 kg. por minuto. Al mismo tiempo, se introduce cobalto, en forma de toluato de cobalto, a una razón tal que mantenga una concentración de 200 p.p.m. de cobalto en el oxidador. Se hace pasar aire a través del oxidador a razón de  $14.155 \text{ dm}^3/\text{min}$ , mientras se mantiene el contenido del oxidador a una temperatura de  $170^\circ \text{ C}$ . y a una presión de  $10,5 \text{ kg./cm}^2$ , mientras se retira continuamente producto oxidado, que tiene un índice de ácido de 95, a razón de 38,1 kg. por minuto y se introduce en el oxidador No. 2. Simultáneamente, se introduce p-xileno en el oxidador No. 2, a razón de 23,8 kg. por minuto y se efectúa la oxidación en este segundo oxidador, manteniendo una temperatura de  $170^\circ \text{ C}$ . y una presión de  $10,5 \text{ kg./cm}^2$  y pasando aire a través del oxidador a razón de  $14.155 \text{ dm}^3/\text{min}$ . Se retira continuamente del segundo oxidador un producto oxidado que tiene un índice de ácido de 190, a razón de 63,0 kg. por minuto. El análisis aproximado

251660



De este último producto oxidado es el siguiente:

	Tereftalato de mono-metilo y ácido tereftálico	30%
	Acido p-toluico	20%
5	p-toluato de metilo	31%
	p-xileno	3%
	Otros productos	16%

Naturalmente, hay varias modificaciones de la invención que pueden hacerse, que se sobrentenderá por los expertos en esta técnica. Por ejemplo, pueden emplearse más de dos zonas de oxidación y, en el caso en que se empleen tres zonas de oxidación, por ejemplo, el producto oxidado que sale de la segunda zona de oxidación se hace pasar junto con xileno adicional a la tercera zona de oxidación. El procedimiento puede modificarse análogamente agregando una cuarta zona de oxidación.

Hay también varios detalles que no son esenciales para la comprensión de la invención, que no se han representado en la figura 1. Así, por ejemplo, en operación industrial, es costumbre tratar el gas residual procedente de cada oxidador, con el fin de recuperar xileno y otros productos valiosos normalmente contenidos en él. Asimismo, cuando el objetivo final del procedimiento es producir ftalatos de dialquilo, la marcha normal consiste en esterificar el producto oxidado procedente del segundo oxidador con un alcohol inferior, tal como metanol y separar luego el producto de esterificación en una fracción toluato de alquilo, una fracción ftalato de dialquilo y un residuo que está constituido esencialmente por subproductos de alto punto de ebullición y catalizador de oxidación residual. La fracción de toluato de alquilo se recibe luego al primer oxidador junto con la totalidad o una parte del residuo, conteniendo

251660



este último productos que pueden convertirse en derivados de ácido ftálico por nueva oxidación.

5 Para permitir una mejor comprensión de la invención, se ilustra uno de sus aspectos preferidos en la figura 2, que es un diagrama de flujo de su empleo en la fabricación de ftalatos de dialquilo, estando caracterizado este aspecto particular por la adición de todo el xileno nuevo al segundo oxidador, sirviendo el gas residual (que contiene a la vez xileno y oxígeno) procedente de este oxidador, como gas que contiene oxígeno para el primer oxidador y como fuente de xileno, para el primer oxidador.

10 Como se vé en la figura 2, se introduce toluato de alquilo inferior continuamente en el oxidador No. 1, a través de la tubería A, mientras que el residuo de oxidaciones anteriores se introduce simultáneamente por la tubería B y se introduce catalizador nuevo, según se necesita, por la tubería C. En este oxidador, la oxidación se realiza continuamente a una temperatura y presión elevadas por paso a través del oxidador, por la tubería E, de gas residual que contiene a la vez oxígeno y xileno separado del oxidador No. 2. Se retira continuamente producto oxidado del oxidador No. 1 a través de la tubería D, y se hace pasar al oxidador No. 2, donde se introduce simultáneamente xileno por la tubería F. La oxidación se realiza en el último oxidador a una temperatura y presión elevadas, haciendo pasar a través del mismo un gas que contiene oxígeno y el producto oxidado se retira continuamente por la tubería G. Este último producto oxidado se pasa a un separador de xileno, donde se retira el xileno que ha quedado sin reaccionar, y el producto oxidado depurado se esterifica luego con un alcohol inferior y el producto de esterificación se hace pasar después

15  
20  
25  
30

251660



5 a un separador, por ejemplo, una columna de destilación, donde se obtienen fracciones que comprenden esencialmente toluato de alquilo, ftalato de dialquilo y residuo de alto punto de ebullición. La fracción de toluato de alquilo se recicla al oxidador No. 1 y también se recicla una porción del residuo, purgando del sistema el resto del residuo.

10 Para ilustrar la invención específicamente con referencia a la figura 2, el aparato empleado comprendía dos oxidadores, cada uno con un volumen aproximadamente de 3765 dm<sup>3</sup>. Se introdujo continuamente p-toluato de metilo en el oxidador No. 1, a razón de 24,94 kg. por minuto. Al mismo tiempo, se introdujo residuo procedente de un ciclo anterior y toluato de cobalto en cantidades tales que mantengan una concentración de 180 ppm. de cobalto en el oxidador. Se mantuvo una temperatura de 170° C. y una presión de 10,5 kg./cm<sup>2</sup>, y se hizo pasar gas residual pro-  
15 cedente del segundo oxidador, que contiene aproximadamente 10% en peso de oxígeno y 5% en peso de vapor de p-xileno, a través del primer oxidador, a razón de 28310 dm<sup>3</sup>/min, equivalente a introducir p-xileno a razón de 1,9 kg. por minuto. Se retiró  
20 producto oxidado, con un índice de ácido de 93, a razón de 34,0 kg por minuto y se introdujo en el oxidador No. 2, donde, simultáneamente se introdujo p-xileno, a razón de 27,21 kg. por minuto, y se efectuó la oxidación manteniendo una temperatura de 170° C. y una presión de 10,5 kg./cm<sup>2</sup>. mientras se hizo pasar  
25 aire a través del oxidador. Se retiró del segundo oxidador un producto oxidador con un índice de ácido de 192, a razón de 61,2 kg. por minuto. El análisis aproximado del producto oxidado último era el siguiente:

30	Tereftalato de monometilo y ácido tereftálico	33%
	Acido p-toluico	16%

251660

17 JUL



p-toluate de metilo	21%
p-xileno	4%
subproductos	26%

5 El producto oxidado se separó después dejándolo libre de  
xileno y luego se esterificó por contacto en contracorriente  
con metanol vaporizado a una temperatura de 230° C. y a una  
presión de 20,12 kg./cm<sup>2</sup>. El producto de esterificación se des-  
tiló entonces para separar una fracción de p-toluate de metilo,  
una fracción de tereftalato de dimetilo, y un residuo alquitra-  
10 noso de punto de ebullición elevado. La fracción de p-toluate  
de metilo se recicló junto con aproximadamente 70% del residuo,  
purgándose el resto de éste.

15 Los ejemplos anteriores ilustran la fabricación de teref-  
talato de dimetilo partiendo de p-xileno, pero la invención es  
aplicable a la oxidación de cualquiera de los xilenos isómeros  
para obtener derivados, específicamente mono-ésteres y di-ésteres  
de alcoholes que tienen hasta 4 átomos de carbono, de cualquier  
isómero de ácido ftálico. Así, pues, las denominaciones "alquilo  
inferior" y "alcohol inferior" se emplean incluyendo, respecti-  
20 vamente, radicales alquilo y alcoholes que contienen de 1 a 4  
átomos de carbono, y las denominaciones "ácido ftálico", "ácido  
tolúico", y "xileno" se utilizan en el sentido genérico inclu-  
yendo los diversos isómeros de estos compuestos.

25 En la práctica de la invención las condiciones que se em-  
plean en cada zona de oxidación están sometidas a una variación  
bastante amplia. Así, por ejemplo, la temperatura en cada zona  
puede variar razonablemente desde 120 a 230° C., y la presión  
desde aproximadamente la atmosférica hasta 42,18 kg./cm<sup>2</sup>. El  
gas que contiene oxígeno empleado puede ser cualquier gas que  
30 contenga una proporción sustancial de oxígeno, tal como aire, o

251660



incluso oxígeno puro. Los catalizadores de oxidación empleados pueden ser cualquiera de los catalizadores de oxidación conocidos que son útiles en el tipo de oxidación de que aquí se trata. En General, dichos catalizadores son metales pesados de valencia variable, más especialmente compuestos de cobalto, manganeso, plomo, cromo, cerio y análogos, en forma de compuestos que son solubles en la mezcla de oxidación, particularmente en forma de sales de ácidos carboxílicos aromáticos y alifáticos.

Un factor de primera importancia en la presente invención como es natural, procede del descubrimiento de que las velocidades de oxidación en cada zona de oxidación pueden mantenerse aproximadamente iguales por distribución adecuada de la cantidad de xileno cargada en cada zona, en relación con la alimentación total a cada zona. La naturaleza del procedimiento es, sin embargo, tal que es virtualmente imposible definir la cantidad de xileno que hay que suministrar a cada zona de oxidación numéricamente. De todos modos, puede afirmarse que la cantidad de xileno suministrada a una zona de oxidación después de la primera zona de oxidación tiene que ser mayor que la cantidad de xileno suministrada a una zona precedente. Dicho con otras palabras, parece que la regla general es que cuanto más avanzada está la oxidación del toluato de alquilo, tanto mayor es la cantidad de xileno que debe haber presente para mantener la velocidad de oxidación deseada. Por ejemplo, se ha encontrado, según muestran los ejemplos anteriores, que puede introducirse todo el xileno inicialmente en la última de una serie de zonas de oxidación, retirando el exceso de xileno, de dicha zona en el gas residual y trasladándolo a una zona precedente.

En el funcionamiento del procedimiento de acuerdo con la figura 2, se suministra xileno al primer oxidador como vapor pre

251660



17 JUL

sente en el gas residual del oxidador siguiente o segundo, y la cantidad de xileno contenida en este gas residual puede controlarse ajustando la velocidad de flujo de aire a través del oxidador subsiguiente.

5 Como es natural, se comprende lógicamente que, sobre una base molar, la cantidad total de xileno suministrada al sistema tiene que ser superior a la cantidad de toluato de alquilo suministrada al primer oxidador, puesto que el toluato de alquilo deriva de ácido toluico formado por la oxidación de xileno.

10 Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 5 de Septiembre de 1958, bajo el número 759.324, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15

- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

20 1ª.-Un procedimiento de oxidación mejorado que comprende introducir continuamente un xileno y un toluato de alquilo inferior en la primera de una serie de zonas de oxidación, co-oxidar continuamente dicho xileno y dicho toluato de alquilo inferior en la mencionada primera zona, en la fase líquida, haciendo pasar a través de la misma un gas que contiene oxígeno; retirar  
25 continuamente producto oxidado que contiene toluato de alquilo inferior sin reaccionar procedente de dicha primera zona, hacer pasar dicho producto oxidado a una segunda zona de oxidación mientras se introduce simultáneamente xileno adicional a dicha  
30 segunda zona; continuar la oxidación de dicho producto oxidado

251660



en presencia del citado xileno adicional en la mencionada  
segunda zona de oxidación, en la fase líquida, por paso a  
través de la misma de un gas que contiene oxígeno, y retirar  
continuamente producto oxidado que contiene una elevada pro-  
5 porción de ftalato de monoalquilo y ácido tereftálico de di-  
cha segunda zona de oxidación, estando proporcionada la canti-  
dad de xileno introducida en cada zona de oxidación de modo que  
se originen velocidades de oxidación aproximadamente iguales  
en cada zona, en función del incremento del índice de ácido  
10 por hora, y estando la cantidad total de xileno introducida  
en exceso de la estequiométricamente equivalente a la cantidad  
de toluato de alquilo inferior introducida en el proceso.

2<sup>a</sup>.— El procedimiento de la reivindicación 1, en el que  
el xileno es p-xileno y el toluato de alquilo inferior es  
15 p-tolueno de metilo.

3<sup>a</sup>.— El procedimiento de la reivindicación 1, en el cual  
se introduce gas residual, que contiene a la vez oxígeno y xi-  
lono, procede de dicha segunda zona de oxidación, en la mencio-  
nada primera zona de oxidación, como fuente a la vez de xileno  
20 y de oxígeno.

4<sup>a</sup>.— El procedimiento de oxidación perfeccionado que  
comprende introducir continuamente un toluato de alquilo in-  
ferior en la primera de una serie de zonas de oxidación, oxidar  
continuamente dicho toluato de alquilo inferior, en la fase  
25 líquida, en la citada primera zona por paso a través de la  
misma de gas residual que contiene a la vez oxígeno y xileno  
procedente de una segunda zona de oxidación, retirar conti-  
nuamente producto oxidado de dicha primera zona y hacer pa-  
sar el citado producto oxidado a la mencionada segunda zona;  
30 de oxidación, mientras se introduce simultáneamente xileno

251660



en dicha segunda zona; continuar la oxidación del menciona-  
do producto oxidado en presencia de xileno en la citada se-  
gunda zona de oxidación, en la fase líquida, pasando a tra-  
vés de la misma un gas que contenga oxígeno; retirar continúa-  
5 mente producto oxidado que contiene una proporción elevada  
de productos oxidados de la citada segunda zona de oxidación  
y retirar continuamente gas residual que contiene xileno sin  
reaccionar y oxígeno procedente de dicha segunda zona de oxida-  
ción, estando la cantidad de xileno introducida en dicha segun-  
10 da zona de oxidación en exceso de la estequíometricamente equi-  
valente a la cantidad de toluato de alquilo inferior introdu-  
cido en la primera zona de oxidación .

5º.- El procedimiento de la reivindicación 4, en el  
que el xileno es p-xileno y el toluato de alquilo inferior  
15 es p-toluato de metilo.

6º.- Un procedimiento de oxidación mejorado

tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede  
representado en el dibujo que se acompaña y con los fines  
que se han especificado.

20 Esta Memoria consta de catorce hojas escritas a máqui-  
na por una sola cara.

Madrid, 21 JUL 1959

P.A.

Alberto de Elizaburu  
Por el inventor